

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-217133

(43)Date of publication of application : 02.08.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/285

C23C 16/14

C23C 16/34

H01L 21/3205

(21)Application number : 2000-392821

(71)Applicant : APPLIED MATERIALS INC

(22)Date of filing : 25.12.2000

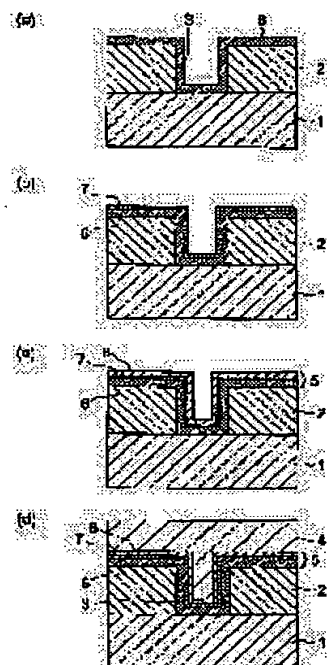
(72)Inventor : TANAKA KEIICHI
HIZUME SHUNICHI
YOKOYAMA YASUNORI
SHIMAKAWA MAYUMI

(54) METHOD FOR FORMING BARRIER METAL FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method to improve adhesion of a barrier metal, consisting of a Ti film and a TiN film, which is formed when forming a W film on a semiconductor wafer deposited with a SiO₂ film.

SOLUTION: After a Ti film 6 is formed on the semiconductor wafer 1, a first film-forming gas containing TiCl₄ and NH₃ as a main component is introduced into a processing chamber, a first TiN film 7 is formed on the Ti film by a thermal CVD method. At this time, the TiCl₄ in the first gas is set in a quality to be supply-rate-determination of a thermal chemical reaction, an attacking of the first gas for the Ti film is reduced. Then, a second film-forming gas containing TiCl₄ and NH₃ as a main component is introduced, the second TiN film 8 is formed on the first TiN film 7. In this case, the TiCl₄ is the reaction rate-determination in a thermal chemical reaction, the TiN film 8 having a good step-coverage is formed. The attacking of the second gas also can be protected by the first TiN film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.02.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-217133

(P2002-217133A)

(43) 公開日 平成14年8月2日(2002.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーフ・ト* (参考)
H 0 1 L 21/285	3 0 1	H 0 1 L 21/285	3 0 1 R 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/14		C 2 3 C 16/14	C 4 M 1 0 4
16/34		16/34	5 F 0 3 3
H 0 1 L 21/3205		H 0 1 L 21/88	R
		審査請求 有	請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-392821(P2000-392821)

(22) 出願日 平成12年12月25日(2000.12.25)

(71) 出願人 390040660

アプライド マテリアルズ インコーポレ
イテッドAPPLIED MATERIALS, I
NCORPORATED

アメリカ合衆国 カリフォルニア州

95054 サンタ クララ パウアーズ ア
ベニュー 3050

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外1名)

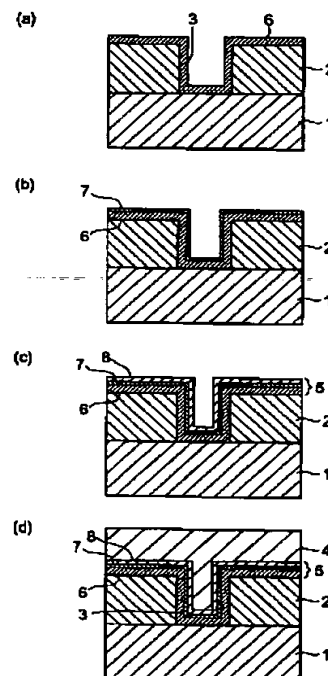
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリアメタル膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 SiO_2 膜が成膜された半導体ウェハ上にW膜を成膜する場合に形成される、Ti膜及びTiN膜からなるバリアメタル膜のバリアメタル膜の密着性を改善するための手段を提供すること。

【解決手段】 半導体ウェハ1上にTi膜6を成膜した後、処理チャンバ内に TiCl_4 と NH_3 を主成分とする第1の成膜ガスを導入し、Ti膜上に第1のTiN膜7を熱CVD法により成膜する。この際、第1ガス中の TiCl_4 を熱化学反応の供給律速となるような量とし、Ti膜に対する第1ガスのアタッキングを低減する。その後、 TiCl_4 と NH_3 を主成分とする第2の成膜ガスを導入し、第1のTiN膜7上に第2のTiN膜8を成膜する。ここでは、 TiCl_4 を熱化学反応における反応律速とし、ステップカバレッジに優れたTiN膜8を形成する。第2ガスのアタッキングも第1のTiN膜により防護される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン酸化膜が成膜された半導体ウェハ上に金属膜を成膜する場合に、チタン膜及び窒化チタン膜からなる混合膜をバリア金属膜として形成する方法において、

前記チタン膜をプラズマCVD法により成膜する第1ステップと、

前記第1ステップの後、前記半導体ウェハが配置された処理チャンバ内に塩化チタンとアンモニアを主成分とする第1の成膜ガスを導入し、前記チタン膜上に比較的薄い第1の窒化チタン膜を熱CVD法により成膜する第2ステップと、

前記第2ステップの後、前記処理チャンバ内に塩化チタンとアンモニアを主成分とする第2の成膜ガスを導入し、前記第1の窒化チタン膜上に第2の窒化チタン膜を熱CVD法により成膜する第3ステップとを含み、

前記第1の成膜ガス中の塩化チタンが熱化学反応における供給律速となりアンモニアが反応律速となるよう塩化チタン及びアンモニアのそれぞれの前記処理チャンバ内への導入量を調整し、

前記第2の成膜ガス中の塩化チタンが熱化学反応における反応律速となり且つアンモニアが供給律速となるよう塩化チタン及びアンモニアのそれぞれの前記処理チャンバ内への導入量を調整したことを特徴とするバリア金属膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば半導体製造等で用いられる成膜技術に関し、特にCVD（化学気相堆積）法により形成されたいわゆるバリア金属膜の密着性を改善するための手段に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体製造においては、ステップカバレッジに優れ、マイグレーション耐性に富み、且つ、エッチングも容易であることから、タングステン（W）の成膜技術が広く採用される傾向にある。このW膜は、配線形成やコンタクトホール埋込み等に用いられる。

【0003】 W膜を形成する場合、下地層に対するW成膜ガスであるWF₆のアタッキングを阻止するため、従来一般には、チタン（Ti）膜及び窒化チタン（TiN）膜の混合膜をバリア金属膜として形成した後、その上にW膜を成膜することとしている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 バリア金属膜の形成方法としてはスパッタリング法その他、CVD法が用いられることがある。すなわち、Ti膜をプラズマCVD法により成膜し、TiN膜を熱CVD法により成膜する場合がある。また、Ti膜の形成後、Ti膜の表面を窒化してTiN膜の密着性を改善するために、NH₃ガス中に

半導体ウェハを曝す表面改質処理が行われている。

【0005】 しかし、このようなCVD法によりバリア金属膜を形成する場合、Ti膜の膜厚を厚くすると、TiN膜の成膜後或いはW膜の成膜後にバリア金属膜の部分で膜剥がれが生ずることがあることが分かってきた。

【0006】 そこで、本発明の目的は、このようなTi/TiNバリア金属膜の膜剥がれを防止することのできるCVD法によるバリア金属膜の形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意検討した結果、Ti膜の膜厚増加に伴いその表面の粗さが増大し、TiN膜との密着性が損なわれて、それが原因となり膜剥がれが生じ易くなっているのではないかと考えた。

【0008】 更に、本発明者らはTiN膜の成膜方法にも着目し、従来の熱CVD法で用いられる塩化チタン（TiCl₄）ガス及びアンモニア（NH₃）ガスの処理チャンバへの導入量がバリア金属膜の密着性に影響を与えているのではないかと考えた。

【0009】 従来、近年の半導体デバイスの高集積化、微細化に伴って良好なステップカバレッジを得ることが必要なことから、例えばNH₃ガスが100sccmの流量で処理チャンバに導入されている場合、TiCl₄ガスを170mgm（この単位はTiCl₄が液体ソースから液状で供給された後にガス化されるためであり、sccmに換算すると概ね17.0sccmとなる）程度の流量とすることが一般的であった。このTiCl₄ガスの導入流量はNH₃ガスの流量に対して供給過多の状態ということができ、TiCl₄が熱化学反応における反応律速となっている。この場合、Ti膜に対する成膜ガスのアタッキング（衝撃）作用が強くなることが分かっているが、このアタッキングによりTi膜の表面を更にあらし、TiN膜とTi膜との間の密着性を損なっていると本発明者らは推定したのである。

【0010】 本発明はこのような知見に基づいてなされたものであり、シリコン酸化（SiO₂）膜が成膜された半導体ウェハ上にW膜のような金属膜を成膜する場合に、Ti膜及びTiN膜からなる混合膜をバリア金属膜として形成する方法において、Ti膜をプラズマCVD法により成膜する第1ステップと、第1ステップの後、半導体ウェハが配置された処理チャンバ内にTiCl₄とNH₃を主成分とする第1の成膜ガスを導入し、Ti膜上に比較的薄い第1のTiN膜を熱CVD法により成膜する第2ステップと、第2ステップの後、前記処理チャンバ内にTiCl₄とNH₃を主成分とする第2の成膜ガスを導入し、第1のTiN膜上に第2のTiN膜を熱CVD法により成膜する第3ステップとを含み、第1の成膜ガス中のTiCl₄が熱化学反応における供給律

速となり NH_3 が反応律速となるよう TiCl_4 及び NH_3 のそれぞれの前記処理チャンバ内への導入量を調整し、且つ、第2の成膜ガス中の TiCl_4 が熱化学反応における反応律速となり且つ NH_3 が供給律速となるよう TiCl_4 及び NH_3 のそれぞれの前記処理チャンバ内への導入量を調整したことを特徴としている。

【0011】前述したように、第1の成膜ガス中の TiCl_4 を供給律速として、 NH_3 が熱化学反応を支配するようにした場合、成膜ガスの Ti 膜に対するアタッキング作用は弱く、 Ti 膜との密着性が良好となる。そして、そのような第1の TiN 膜を形成した後、従来と同様な第2の成膜ガスを導入し、第2の TiN 膜を積んだ場合には、密着性及びステップカバレッジに優れた TiN 膜が全体として Ti 膜上に形成されることになる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0013】図1は、本発明の方法を用いて半導体ウェハ1上の SiO_2 膜2のコンタクトホール3にタングステン4を埋め込む場合の手順を示す図である。第1段階では、バリアメタル膜5を構成する Ti 膜6を形成する。

【0014】 Ti 膜6の成膜方法は従来から行われているものであり、まず、プラズマCVD装置（図示しない）の処理チャンバ内に半導体ウェハ1を配置し、処理チャンバ内を所定の真空度に減圧すると共に、処理チャンバ内に TiCl_4 ガス及び H_2 ガスを含む成膜ガスを導入する。次いで、処理チャンバ内の電極間に高周波電力を印加してプラズマを発生させ、そのプラズマにより成膜ガスを解離させて、 Ti を半導体ウェハ1上に堆積させるのである（図1の（a）参照）。

【0015】 Ti 膜6が所定の膜厚に達したならば、次に、 Ti 膜6を N_2 ガス、 H_2 ガス及び Ar ガスの混合ガスで処理する。 Ti 膜6の膜厚は一般的には $100\sim150$ オングストローム（ $1.0\times10^{-5}\sim1.5\times10^{-5}\text{mm}$ ）であるが、本実施形態では $200\sim300$ （ $2.0\times10^{-5}\sim3.0\times10^{-5}\text{mm}$ ）オングストロームの比較的厚いものとする。このプロセスでは、処理チャンバ内を所定の真空度としてプラズマを発生させることで、ガス中の N により Ti 膜6の表面が窒化される。

【0016】この処理を所定の時間行った後、熱CVD装置（図示しない）の処理チャンバ内に半導体ウェハ1を移し、表面改質処理を行う。表面改質処理は Ti 膜6の表面を更に窒化させるためのものであり、処理チャンバ内の真空度を所定値に維持した状態で、 NH_3 ガスを処理チャンバ内に導入し、その雰囲気半導体ウェハ1上の Ti 膜6を曝すことで行われるこの表面改質処理が所定時間行われたならば、前記熱CVD装置の処理チャンバ内において半導体ウェハ1を加熱し、 TiCl_4 及び NH_3 を主成分として含む第1の成膜ガスを処理チャ

ンバ内に導入して、熱化学反応により半導体ウェハ1上に $40\sim80$ オングストローム程度の薄い第1の TiN 膜7を堆積する（図1の（b）参照）。この処理では、 NH_3 ガスが熱化学反応の反応律速となるような流量とした。すなわち、 TiCl_4 ガスの流量が $10\sim100\text{mgm}$ の小流量としているのに対し、 NH_3 ガスは 500scm の大流量とした。このように NH_3 に反応を支配させることで、ステップカバレッジは低くなるが、 Ti 膜6に対するアタッキング作用を抑制することが可能となる。従って、かかる第1の成膜ガスを導入し成膜処理を行うことで、 Ti 膜6の表面はあらさることなく、 Ti 膜6の表面全域にわたり第1の TiN 膜7が良好に密着する。

【0017】そして、引き続き同熱CVD装置により第1の TiN 膜7上に第2の TiN 膜8を成膜する。第2の TiN 膜8の成膜に際して、第2の成膜ガスは第1の成膜ガスと同様、 TiCl_4 及び NH_3 を主成分とするが、 TiCl_4 が反応律速となるよう調整されている。具体的には、第2の成膜ガスにおいては、 TiCl_4 ガスの流量が例えば 170mgm である場合、 NH_3 ガスの流量は 100scm 程度とすることが好ましい。この第2の成膜ガスは従来におけるものと同等であるので、ステップカバレッジは良好であり、第1の TiN 膜7によってカバーできなかった部分も埋めることができる。また、アタッキングは強いものの、先に第1の TiN 膜7が形成されているので、 Ti 膜6への影響は少ない。勿論、第2の TiN 膜8と第1の TiN 膜7とは同材質であるので、両者の密着性は極めて良いものである。このようにして、 Ti 膜6及び TiN 膜7、8からなるバリアメタル膜5が形成される（図1の（c）参照）。

【0018】第1と第2の TiN 膜7、8の膜厚の総計が所定値、例えば 200 オングストロームに達し、バリアメタル膜5の形成が完了したならば、従来と同様に、別の熱CVD装置（図示しない）に半導体ウェハ1を移し、タングステンヘキサフルオライド（ WF_6 ）及びシラン（ SiH_4 ）又は H_2 を処理チャンバ内に導入する。そして、熱化学反応により半導体ウェハ1の TiN 膜7膜上にブランケットW膜4を形成し、コンタクトホール3にWを埋め込む（図1の（d）参照）。

【0019】上述した方法によりバリアメタル膜5を形成した場合、 TiN 膜7、8の成膜中若しくは成膜後に TiN 膜7、8又は Ti 膜6の剥離、或いは、W膜4の成膜中や成膜後にW膜4又は TiN 膜7、8、 Ti 膜6の剥離は防止される。

【0020】下の表1と表2はW成膜後のテープテストの結果を示すものである。両テストでは、半導体ウェハ上に SiO_2 膜を成膜し、コンタクトホール等を形成することなく、ほぼ平坦な SiO_2 膜の表面に Ti 膜を成膜したものを試料として用いた。各試料における SiO

Ti 膜の膜厚は等しく、 Ti 膜の膜厚は200オングストローム一定とした。また、 Ti 膜成膜後、 N_2 、 H_2 及び Ar からなる処理ガスを用いて一定の時間、表面処理したが、 N_2 ガス、 H_2 ガス及び Ar ガスについての流量はそれぞれ800sccm一定とした。この処理の後、 NH_3 ガスの雰囲気中を半導体ウェハを一定時間曝す表面改質処理を行った。

【0021】そして、表1のテストでは、第1の TiN 膜を形成しない試料と、膜厚が40オングストロームと70オングストロームの2種類の第1の TiN 膜を形成した試料を用意した。そして、各試料に対して第2の TiN 膜及び W 膜の成膜を行った。各試料における第1及び第2の TiN 膜の膜厚の総計は200オングストローム一定とし、 W 膜も一定の膜厚とした。

【0022】一方、表2のテストでは、第1の TiN 膜の膜厚を70オングストローム一定、第2の TiN 膜の膜厚を130オングストローム一定とし、第1の成膜ガスの流量比を、 NH_3 ガスは500sccm一定、 TiCl_4 ガスは15mgm、30mgm、70mgm、100mgm、140mgmと変えて5種類の試料を作製した。その他の条件は上記と同様にした。

【0023】このようにして用意された数種の試料に対して、 W 膜にテスト用テープを付着させて除去し、剥離の程度を調べた結果が次表である。

【0024】

【表1】

第1の TiN 膜の膜厚(Å)		
0	40	70
×	△	○

×：剥がれあり

△：微量剥がれ

○：剥がれなし

【0025】この表1には、第1の TiN 膜を形成した場合に膜剥がれ防止の効果があることが明瞭に示されている。

【0026】

【表2】

第1成膜ガス中の TiCl_4 流量(mgm)				
15	30	70	100	140
○	○	○	△	×

×：剥がれあり

△：微量剥がれ

○：剥がれなし

【0027】この表2からは、 TiCl_4 ガスの流量が少なくなると、すなわち NH_3 の反応律速の状態が強くなると、膜剥がれ防止の効果が上がっていることが分かる。なお、 TiCl_4 ガスの流量が100mgmの時に若干の膜剥がれが生じた理由は、 NH_3 の熱化学反応における支配性が弱まっているからと考えられる。

【0028】以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限られないことはいふまでもない。例えば、上記実施形態における数値については、本発明の方法が実施される装置構成が異なることで適宜変更され得るものである。

【0029】また、上記実施形態では Ti 膜が200オングストロームを越えた場合について説明したが、本発明の方法によれば200オングストローム以下の薄い Ti 膜に対しても TiN 膜の密着性は、より一層向上すると考えられる。

【0030】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、 Ti 膜の膜厚を大きくした場合にもバリアメタル膜の密着性が良好なものとなり、成膜中や成膜後の膜剥がれが防止され、ひいては半導体デバイスの性能や歩留まりの向上にも寄与することとなる。

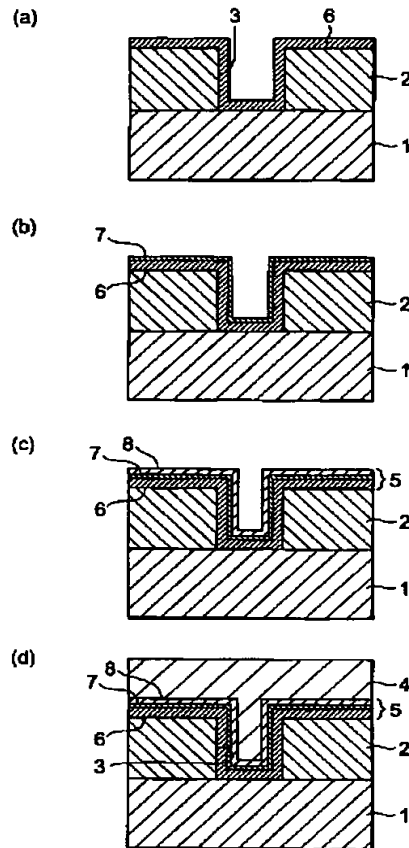
【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は本発明のバリアメタル形成方法を用いての W 膜成膜の手順を示す図である。

【符号の説明】

1…半導体ウェハ、2… SiO_2 膜、3…コンタクトホール、4… W 膜、5…バリアメタル膜、6… Ti 膜、7…第1の TiN 膜、8…第2の TiN 膜。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 啓一
千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内
アプライド マテリアルズ ジャパン
株式会社内
(72)発明者 樋爪 俊一
千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内
アプライド マテリアルズ ジャパン
株式会社内
(72)発明者 横山 靖典
千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内
アプライド マテリアルズ ジャパン
株式会社内

(72)発明者 島川 真由美
千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内
アプライド マテリアルズ ジャパン
株式会社内
Fターム(参考) 4K030 AA03 AA13 AA17 AA18 BA18
BA38 BB12 CA04 CA12 FA01
FA10 HA15 JA05
4M104 BB14 DD43 DD45 DD78 DD86
FF16 FF22 HH08
5F033 HH18 HH19 HH33 JJ18 JJ19
JJ33 KK01 PP04 PP06 PP12
XX13